

10/505370 #2

DOCKET NO.: 255880US0PCT

DT09 Rec'd PCT/PTO 23 AUG 2004

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Markus SCHERER, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP03/01472

INTERNATIONAL FILING DATE: February 14, 2003

FOR: COPOLYMERS AS DEWAXING ADDITIVES

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

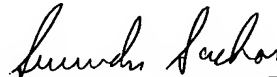
COUNTRY
Germany

APPLICATION NO
102 08 799.7

DAY/MONTH/YEAR
01 March 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP03/01472. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number

22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

PATENT COOPERATION TREATY

Rec'd PCT/PTO 23 AUG 2004

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

ROHMAX ADDITIVES GMBH
IP-Management Patente
Kirschenallee
64293 Darmstadt
Germany

FEINGANG
Röhm GmbH & Co. KG
IPM - PATENTE
23. APR. 2003
Standort Darmstadt

Date of mailing (day/month/year) 09 April 2003 (09.04.03)	
Applicant's or agent's file reference 2092/Dr.BrM/	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/EP03/01472	International filing date (day/month/year) 14 February 2003 (14.02.03)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 01 March 2002 (01.03.02)
Applicant ROHMAX ADDITIVES GMBH et al	

- The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
- An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
01 Marc 2002 (01.03.02)	102 08 799.7	DE	18 Marc 2003 (18.03.03)

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740-1435

Authorized officer

Bruno LE FEUVRE

Telephone No. (41-22) 338 9381

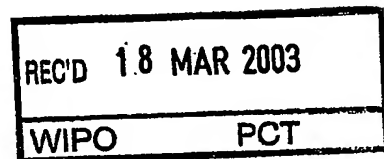


14. 07. 2003

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
 einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen:

102 08 799.7



Anmeldetag:

01. März 2002

Anmelder/Inhaber:

RohMax Additives GmbH, Darmstadt/DE

Bezeichnung:

Copolymere als Dewaxing-Additive

IPC:

C 08 F, C 08 L, C 10 G

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 14. November 2002
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
 Im Auftrag

Waasmaier

Waasmaier

**PRIORITY
 DOCUMENT**
 SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
 COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



Copolymere als Dewaxing-Additive

Gebiet der Erfindung:

Die Erfindung betrifft Copolymere oder Polymergemische, die zur Herstellung von Additiven zur Solvententparaffinierung von paraffinhaltigen Mineralöledestillaten geeignet sind, daraus hergestellte Dewaxing-Additive sowie deren Verwendung bei der Solvententparaffinierung von paraffinhaltigen Mineralöledestillaten.

Stand der Technik:

FR 1 553 794 beschreibt Poly-C18-34-alkylmethacrylate oder -acrylate. Neben (Meth)acrylaten sind auch Poly-C18-34-fumarat-co-vinylester oder deren Mischungen als Stockpunktverbesserer und als Dewaxing Aids beschrieben.

FR 1 365 158 beschreibt ein Entparaffinierungsverfahren unter Verwendung von Poly-Stearyl (= C18)-methacrylat als Dewaxing Aid.

GB 1 145 427 beschreibt ein Verfahren zur Lösungsmittelentparaffinierung unter Zusatz eines Polyalkylacrylates mit Seitenketten größer C14 bzw. C16-26.

DE-OS 2 907 225 beschreibt ein spezielles Dewaxing-Verfahren, welches in Gegenwart eines polymeren Dewaxing-Additivs durchgeführt wird.

GB 2 099 015 beschreibt ein kombiniertes Dewaxing/Deoiling-Verfahren, ebenfalls in Gegenwart eines Polyalkyl-Dewaxing-Additivs.

USP 4 451 353 beschreibt Mischungen aus einem Poly-C10-C28-alkylacrylat und einem Poly- η -alkylmethacrylat (C10-C20) als Dewaxing Additive. Es wird allerdings auf die ausschließliche Verwendung linearer Polyalkylmethacrylate als Mischkomponente hingewiesen.

USP 728 414 (Priorität 21.11.1986, Exxon) nennt Mischungen aus Poly-lignoceryl (= C24)-methacrylat und Poly-C8-20-alkyl(meth)acrylaten als Dewaxing Aids.

Im Unterschied zur USP 728 414 wurde in der DE-A-3933376.0 gezeigt, dass bei Verwendung von Poly-alkylmethacrylat-Mischkomponenten mit hohen

Verzweigungsgraden der Alkylreste eine bessere Wirksamkeit und ausgeprägtere synergistische Effekte auftreten als mit den linearen Systemen

In Tanasescu et al. (Rev. Chim. (Bucharest) 1998, 49(9), 593-597) ist die Evaluierung von Copolymeren aus C10-18-Methacrylaten und Styrol als Dewaxing Aids in Methylethylketon/Toluol-Gemischen erwähnt. Allerdings wird auf die verschlechterte Wirksamkeit der styrolhaltigen Polymere im Vergleich zu den rein Methacrylat-basierten Additiven verwiesen und dies mit einem „Verdünnungseffekt“ in Bezug auf die wirksamen Alkylseitengruppen erklärt. Polymere mit Seitenketten >C18, also u.a. Behenyl(meth)acrylate, finden keine Erwähnung.

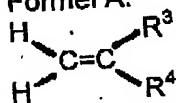
In EP 1995-306448 werden Copolymere aus (Meth)acrylaten mit Alkylsubstituenten der Länge C10-30 und Maleinsäureanhydrid als effektive Dewaxing Aids beschrieben.

Aufgabe und Lösung:

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Copolymere oder Polymere mit verbesserter Wirksamkeit bei der Solvententparaffinierung von paraffinhaltigen Mineralöledestillaten zur Verfügung zu stellen, insbesondere bei Verwendung in verschiedenen Feedstocks und unter Verwendung verschiedener Lösungsmittelsysteme. Insbesondere sollten die wirkungsvolleren "Dewaxing Aids" möglichst auf der Basis an sich bekannter Ausgangsstoffe zur Verfügung gestellt werden, die keine wesentlichen Änderungen bei der Durchführung der Entparaffinierungstechnologie von Erdölen bzw. Erdölprodukten mit sich bringen sollten

Diese und weitere nicht explizit genannten Aufgaben werden gelöst durch Copolymere, bestehend aus radikalisch polymerisierten Monomeren der nachstehenden Formeln A und B:

Formel A:



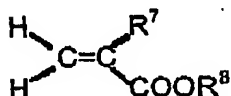
wobei

$\text{R}^3 = \text{H}$ oder CH_3 ,

$\text{R}^4 = \text{phenyl, benzyl, naphthyl, anthranyl, phenanthryl, N-pyrrolidon, 2-pyridiyl, 4-pyridyl}$ oder einem alkylsubstituierten aromatischem Substituenten darstellt oder

$R^4 = \text{COOR}^5$ wobei $R^5 = \text{H}$ oder R^5 einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit C1-C10 darstellt
 oder R^5 einen heteroatom-substituierten Rest $-(\text{CH}_2)_n\text{XH}$ mit $X = \text{O}$ oder $X = \text{NH}$ und $n = 1-10$ darstellt
 oder $R^5 = (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m\text{R}^6$ mit $m = 1-90$ und $R^6 = \text{H}$ oder $R^6 = \text{C1-C18}$ darstellt
 oder R^6 einen Benzyl, Phenyl- oder Cyclohexylrest darstellt

Formel B:

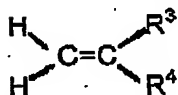


wobei $R^7 = \text{H}$ oder CH_3
 und der Rest $R^8 = \text{H}$ oder lineare oder verzweigte Alkylreste mit C10-C40 enthält.

Weitere ebenfalls geeignete Lösungen sowie geeignete Verwendungen der erfindungsgemäßen Copolymere oder Polymere werden in den Unteransprüchen beschrieben.

Durchführung

Die Monomeren der Formel A:



wobei
 $R^3 = \text{H}$ oder CH_3 ;
 $R^4 = \text{phenyl, benzyl, naphthyl, anthranyl, phenanthryl, N-pyrrolidon, 2-pyridyl, 4-pyridyl}$ oder einem alkylsubstituierten aromatischem Substituenten darstellt oder
 $R^4 = \text{COOR}^5$ wobei $R^5 = \text{H}$ oder R^5 einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit C1-C10 darstellt
 oder R^5 einen heteroatom-substituierten Rest $-(\text{CH}_2)_n\text{XH}$ mit $X = \text{O}$ oder $X = \text{NH}$ und $n = 1-10$ darstellt
 oder $R^5 = (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m\text{R}^6$ mit $m = 1-90$ und $R^6 = \text{H}$ oder $R^6 = \text{C1-C18}$ darstellt
 oder R^6 einen Benzyl, Phenyl- oder Cyclohexylrest darstellt,

sind beispielsweise Styrol, alpha-Methylstyrol, alpha- oder beta-Vinylnaphtalin, alpha- oder beta-Vinylphenanthren, N-Vinylpyrrolidon, 2- oder 4-Vinylpyridin oder deren, z. B. alkylsubstituierte Derivate.

Die Zusammensetzungen, aus denen die erfindungsgemäßen (Co)polymere erhalten werden, enthalten insbesondere (Meth)acrylate, Maleate und/oder Fumarate, die unterschiedliche Alkoholreste aufweisen. Der Ausdruck (Meth)acrylate umfaßt Methacrylate und Acrylate sowie Mischungen aus beiden. Diese Monomere sind weithin bekannt. Hierbei kann der Alkylrest linear, cyclisch oder verzweigt sein.

Beispiele sind (Meth)acrylate, Fumarate und Maleate, die sich von gesättigten Alkoholen ableiten, wie Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, n-Propyl(meth)acrylat, iso-Propyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, tert-Butyl(meth)acrylat und Pentyl(meth)acrylat; Cycloalkyl(meth)acrylate, wie Cyclopentyl(meth)acrylat; (Meth)acrylate, die sich von ungesättigten Alkoholen ableiten, wie 2-Propinyl(meth)acrylat, Allyl(meth)acrylat und Vinyl(meth)acrylat.

Als weiteren Bestandteil können die zu polymerisierenden Zusammensetzungen enthalten: (Meth)acrylate, Fumarate und Maleate, die sich von gesättigten Alkoholen ableiten, wie Hexyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, Heptyl(meth)acrylat, 2-tert.-Butylheptyl(meth)acrylat, Octyl(meth)acrylat, 3-iso-Propylheptyl(meth)acrylat, Nonyl(meth)acrylat, Decyl(meth)acrylat, Undecyl(meth)acrylat, 5-Methylundecyl(meth)acrylat, Dodecyl(meth)acrylat, 2-Methyldodecyl(meth)acrylat, Tridecyl(meth)acrylat, 5-Methyltridecyl(meth)acrylat, Tetradecyl(meth)acrylat, Pentadecyl(meth)acrylat; (Meth)acrylate, die sich von ungesättigten Alkoholen ableiten, wie z. B. Oleyl(meth)acrylat;

Cycloalkyl(meth)acrylate, wie 3-Vinylcyclohexyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, Bornyl(meth)acrylat; sowie die entsprechenden Fumarate und Maleate.

Beispiele für weitere Komponenten sind (Meth)acrylate, die sich von gesättigten Alkoholen ableiten, wie Hexadecyl(meth)acrylat, 2-Methylhexadecyl(meth)acrylat, Heptadecyl(meth)acrylat, 5-iso-Propylheptadecyl(meth)acrylat, 4-tert.-Butyloctadecyl(meth)acrylat, 5-Ethyl-octadecyl(meth)acrylat, 3-iso-Propyloctadecyl(meth)acrylat, Octadecyl(meth)acrylat, Nonadecyl(meth)acrylat, Eicosyl(meth)acrylat, Cetyl-eicosyl(meth)acrylat, Stearyl-eicosyl(meth)acrylat, Docosyl(meth)acrylat und/oder Eicosyl-tetra-triacontyl(meth)acrylat; Cycloalkyl(meth)acrylate, wie 2,4,5-Tri-*t*-butyl-3-Vinylcyclohexyl(meth)acrylat, 2,3,4,5-Tetra-*t*-butylcyclohexyl(meth)acrylat; Oxiranylmethacrylate, wie 10,11-Epoxyhexadecylmethacrylat; sowie die entsprechenden Fumarate und Maleate.

Längerkettige (Meth)acrylate sind zum Beispiel aus Acrylestern von C10-C40-Alkanolen aufgebaut oder aus Acrylestern von C18-C24-Alkanolen, z. B. vom Typ des Behenylalkohols.

Besonders genannt seien Ester der (Meth)acrylsäure mit Alkanolen mit C12-C18-Kohlenwasserstoffresten, z. B. mit mittlerer C-Zahl = 14, beispielsweise Mischungen aus ®DOBANOL 25L (Produkt der Shell AG) und Talgfettalkohol, ferner Mischungen aus Talgfettalkohol und anderen Alkoholen, z. B. *i*-Decylalkohol.

Die Esterverbindungen mit langkettigem Alkoholrest lassen sich beispielsweise durch Umsetzen von (Meth)acrylaten, Fumaraten, Maleaten und/oder den entsprechenden Säuren mit langkettigen Fettalkoholen erhalten, wobei im

allgemeinen eine Mischung von Estern, wie beispielsweise (Meth)acryläten mit verschiedenen langkettigen Alkoholresten entsteht. Zu diesen Fettalkoholen gehören unter anderem Oxo Alcohol® 7911 und Oxo Alcohol® 7900, Oxo Alcohol® 1100 von Monsanto; Alphanol® 79 von ICI; Nafol® 1620, Alfol® 610 und Alfol® 810 von Condea; Epal® 610 und Epal® 810 von Ethyl Corporation; Linevol® 79, Linevol® 911 und Dobanol® 25L von Shell AG; Lial 125 von Augusta® Mailand; Dehydad® und Lorol® von Henkel KGaA sowie Linopol® 7-11 und Acropol® 91 UGINE Kuhlmann.

Von den ethylenisch ungesättigten Esterverbindungen sind die (Meth)acrylate gegenüber den Maleaten und Fumaraten besonders bevorzugt.

Ebenfalls geeignete Komponenten sind Hydroxylalkyl(meth)acrylate, wie

3-Hydroxypropylmethacrylat,

3,4-Dihydroxybutylmethacrylat,

2-Hydroxyethylmethacrylat,

2-Hydroxypropylmethacrylat,

2,5-Dimethyl-1,6-hexandiol(meth)acrylat,

1,10-Decandiol(meth)acrylat;

Aminoalkyl(meth)acrylate, wie N-(3-Dimethylaminopropyl)methacrylamid,

3-Diethylaminopentylmethacrylat,

3-Dibutylaminohexadecyl(meth)acrylat;

Nitrile der (Meth)acrylsäure und andere stickstoffhaltige Methacrylate, wie

N-(Methacryloyloxyethyl)diisobutylketimin,

N-(Methacryloyloxyethyl)dihexadecylketimin,

Methacryloylamidoacetonitril,

2-Methacryloyloxyethylmethylcyanamid,

Cyanomethylmethacrylat;

Aryl(meth)acrylate, wie Benzylmethacrylat oder Phenylmethacrylat, wobei die Arylreste jeweils unsubstituiert oder bis zu vierfach substituiert sein können;

carbonylhaltige Methacrylate, wie

2-Carboxyethylmethacrylat,

Carboxymethylmethacrylat,

Oxazolidinylethylmethacrylat,

N-(Methacryloyloxy)formamid,

Acetonylmethacrylat,

N-Methacryloylmorpholin,

N-Methacryloyl-2-pyrrolidinon,

N-(2-Methacryloyloxyethyl)-2-pyrrolidinon,

N-(3-Methacryloyloxypropyl)-2-pyrrolidinon,

N-(2-Methacryloyloxy-pentadecyl)-2-pyrrolidinon,

N-(3-Methacryloyloxyheptadecyl)-2-pyrrolidinon;

Glycoldimethacrylate, wie 1,4-Butandiolmethacrylat, 2-Butoxyethylmethacrylat,

2-Ethoxyethoxymethylmethacrylat,

2-Ethoxyethylmethacrylat;

Methacrylate von Etheralkoholen, wie

Tetrahydrofurfurylmethacrylat,

Vinyloxyethoxyethylmethacrylat,

Methoxyethoxyethylmethacrylat,

1-Butoxypropylmethacrylat,

1-Methyl-(2-vinyloxy)ethylmethacrylat,

Cyclohexyloxymethylmethacrylat,

Methoxymethoxyethylmethacrylat,

Benzoyloxymethylmethacrylat,

Furfurylmethacrylat,

2-Butoxyethylmethacrylat,

2-Ethoxyethoxymethylmethacrylat,

2-Ethoxyethylmethacrylat,

Allyloxymethylmethacrylat,

1-Ethoxybutylmethacrylat,
 Methoxymethylmethacrylat,
 1-Ethoxyethylmethacrylat,
 Ethoxymethylmethacrylat;
 Methacrylate von halogenierten Alkoholen, wie
 2,3-Dibromopropylmethacrylat,
 4-Bromophenylmethacrylat,
 1,3-Dichloro-2-propylmethacrylat,
 2-Bromoethylmethacrylat,
 2-Iodoethylmethacrylat,
 Chloromethylmethacrylat;

Oxiranylmethacrylate, wie
 2,3-Epoxybutylmethacrylat,
 3,4-Epoxybutylmethacrylat,
 10,11-Epoxyundecylmethacrylat,
 2,3-Epoxycyclohexylmethacrylat;
 Glycidylmethacrylat;

Phosphor-, Bor- und/oder Silicium-haltige Methacrylate, wie
 2-(Dimethylphosphato)propylmethacrylat,
 2-(Ethylenphosphito)propylmethacrylat,
 Dimethylphosphinomethylmethacrylat,
 Dimethylphosphonoethylmethacrylat,
 Diethylmethacryloylphosphonat,
 Dipropylmethacryloylphosphat, 2-(Dibutylphosphono)ethylmethacrylat,
 2,3-Butylenmethacryloylethylborat,
 Methyl-diethoxymethacryloylethoxysilan,
 Diethylphosphatoethylmethacrylat;

schwefelhaltige Methacrylate, wie
 Ethylsulfinylethylmethacrylat,
 4-Thiocyanatobutylmethacrylat,
 Ethylsulfonylethylmethacrylat,
 Thiocyanatomethylmethacrylat,

Methylsulfinylmethylmethacrylat,
Bis(methacryloyloxyethyl)sulfid;

Trimethacrylate, wie
Trimethyloxypropantrimethacrylat;

Vinylhalogenide, wie beispielsweise Vinylchlorid, Vinylfluorid, Vinylidenchlorid
und Vinylidenfluorid;

heterocyclische (Meth)acrylate, wie 2-(1-Imidazolyl)ethyl(meth)acrylat,
2-(4-Morpholinyl)ethyl(meth)acrylat und 1-(2-Methacryloyloxyethyl)-2-pyrrolidon;

Vinylester, wie Vinylacetat;

Styrol, substituierte Styrole mit einem Alkylsubstituenten in der Seitenkette, wie
z. B. α -Methylstyrol und α -Ethylstyrol, substituierte Styrole mit einem
Alkylsubstituenten am Ring, wie Vinyltoluol und p-Methylstyrol, halogenierte
Styrole, wie beispielsweise Monochlorstyrole, Dichlorstyrole, Tribromstyrole und
Tetrabromstyrole;

Heterocyclische Vinylverbindungen, wie 2-Vinylpyridin, 3-Vinylpyridin, 2-Methyl-
5-vinylpyridin, 3-Ethyl-4-vinylpyridin, 2,3-Dimethyl-5-vinylpyridin, Vinylpyrimidin,
Vinylpiperidin, 9-Vinylcarbazol, 3-Vinylcarbazol, 4-Vinylcarbazol,
1-Vinylimidazol, 2-Methyl-1-vinylimidazol, N-Vinylpyrrolidon, 2-Vinylpyrrolidon,
N-Vinylpyrrolidin, 3-Vinylpyrrolidin, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylbutyrolactam,
Vinylloxolan, Vinylfuran, Vinylthiophen, Vinylthiolan, Vinylthiazole und hydrierte
Vinylthiazole, Vinyloxazole und hydrierte Vinyloxazole;

Vinyl- und Isoprenylether;

Maleinsäure und Maleinsäurederivate, wie beispielsweise Mono- und Diester
der Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Methylmaleinsäureanhydrid, Maleinimid,
Methylmaleinimid;

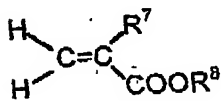
Fumarsäure und Fumarsäurederivate, wie beispielsweise Mono- und Diester
der Fumarsäure;

Diene wie beispielsweise Divinylbenzol.

Ganz besonders bevorzugte Mischungen weisen Methylmethacrylat, Butylmethacrylat, Laurylmethacrylat, Stearylmethacrylat und/oder Styrol auf.

Diese Komponenten können einzeln oder als Mischungen eingesetzt werden..

Die Komponenten der Formel B:



wobei $\text{R}^7 = \text{H}$ oder CH_3 und der Rest $\text{R}^8 = \text{H}$ oder lineare oder verzweigte Alkylreste mit C10-C40, vorzugsweise Alkylreste der Kettenlänge C16-C32 und insbesondere Alkylreste der Kettenlänge C18-C22 enthält, sind an sich bekannte länger-kettige (Meth)acrylate, wie bereits vorstehend beschrieben.

Sie sind zum Beispiel aus Acrylesteren von C10-C40-Alkanolen aufgebaut oder aus Acrylesteren von C18-C24-Alkanolen, z. B. vom Typ des Behenylalkohols.

Weiterhin genannt seien Ester der (Meth)acrylsäure mit Alkanolen mit C12-C18-Kohlenwasserstoffresten, z. B. mit mittlerer C-Zahl ≈ 14 , beispielsweise Mischungen aus DOBANOL 25L (Produkt der Shell AG) und Talgfettalkohol, ferner Mischungen aus Talgfettalkohol und anderen Alkoholen, z. B. 1-Decylalkohol.

Die Polymerisation der Monomeren kann ebenfalls in an sich bekannter Weise durchgeführt werden.

Vorteilhafterweise wird die radikalische Polymerisation in einem mit dem zu entparaffinierenden Substrat kompatiblen Lösungsmittel, wie z. B. in Mineralöl vorgenommen. Man verwendet übliche Polymerisationsinitiatoren wie z. B. Perverbindungen, insbesondere Perester wie z. B. tert. Butylperpivalat, tert. Butylperoctoat, tert. Butylperbenzoat u.ä. in den üblichen Mengen, beispielsweise 0,1 bis 5, vorzugsweise 0,3 bis 1 Gew.-% bezogen auf die

Monomeren (vgl. Th. Völker, H. Rauch-Puntigam, Acryl- und Methacrylverbindungen, Springer-Verlag 1967).

Ebenfalls in an sich bekannter Weise können den Ansätzen Molekulargewichtsregler, insbesondere Schwefelregler spezielle Mercaptane wie z. B. Dodecylmercaptan in den üblichen Mengen, beispielsweise 0,01 bis 2 Gew.-% bezogen auf die Monomeren, zugesetzt werden. Zweckmäßigerweise arbeitet man unter einem Schutzgas wie z. B. CO₂.

Man geht zweckmäßig so vor, daß man die Monomeren in einem geeigneten mit Rührer ausgestatteten Polymerisationsgefäß im Lösungsmittel löst, gegebenenfalls zusammen mit Regler und Initiator und zunächst entgast, beispielsweise mittels CO₂-Schnee, und anschließend erwärmt. Als Anhalt können z. B. 80 ± 10 °C gelten. Der Initiator kann fallweise auch der erwärmten Mischung zugesetzt werden. Gegebenenfalls wird weiteres Monomeres und Initiator sowie Regler zudosiert. Die Temperatur steigt in der Regel weiter an, beispielsweise auf 140 ± 10 °C. Gegebenenfalls können durch Wärmezufuhr und/oder weitere Initiatorzugabe für die Nachpolymerisation geeignete Bedingungen hergestellt werden. Die Gesamtpolymerisationsdauer liegt im allgemeinen unter 12 Stunden.

In einer vorteilhaften Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen (Co)polymere einen Gewichtsanteil des Monomers A am Gesamtgewicht des Copolymers von 0,5 – 50%, vorzugsweise von 5 – 30%.

In einer ebenfalls vorteilhaften Ausführungsform enthalten bei dem Monomer B mindestens 50% der Monomere Alkylreste R⁸ der Kettenlänge größer oder gleich C16.

Das erfindungsgemäße Polymergemisch kann neben einem oder mehreren Copolymeren gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, auch noch ein oder mehrere weitere Homo- oder Copolymere enthalten, die Polyalkylmethacrylate sind und Alkylsubstituenten der Kettenlänge C1-C24 aufweisen. Hierfür können die bereits beschriebenen Verbindungen verwendet werden.

Bei diesem Polymergemisch ist das Verhältnis der Copolymere und der weiteren Homo- oder Copolymere vorteilhafterweise von 1 : 20 bis 20 : 1, vorzugsweise von 1 : 10 bis 10 : 1 und besonders bevorzugt von 1 : 5 bis 5 : 1.

Das im Polymergemisch gegebenenfalls enthaltene weitere Homo- oder Copolymere ist in einer vorteilhaften Ausführungsform ein Polyalkylmethacrylat, welches bis zu 20 Gew.% C1-C10-Methacrylate enthält.

Das Molekulargewicht der verwendeten Copolymere oder Polymere ist zwischen 10.000 und 1.500.000 g/mol, zwischen 100.000 und 800.000 g/mol oder zwischen 200.000 und 500.000 g/mol.

Die Bestimmung des Molekulargewichts kann mittels Gelpermeationschromatographie vorgenommen werden. (Vgl. Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd. Ed., Vol. 18, pg. 209, 749, J. Wiley 1982).

Die Herstellung der Polymerkomponenten kann in an sich bekannter Weise im Batchverfahren, wobei sämtliche verwendete Monomere in die Vorlage gegeben werden, oder im Zulaufverfahren erfolgen. Die Herstellung kann auch in einem Zulaufverfahren erfolgen, wobei zumindest eines der Polymere des Polymergemischs synthetisiert wird, wobei zumindest die Konzentration eines der verwendeten Monomere in der Monomervorlage im Vergleich zu den anderen verwendeten Monomersorten erhöht ist mit dem Ziel ein Polymergemisch herzustellen, in welchem bezüglich der Monomerzusammensetzung unterschiedliche Polymere vorliegen.

Die Copolymere oder Polymergemische gemäß der vorliegenden Erfindung dienen der Herstellung von Dewaxing-Additiven, wobei gegebenenfalls weitere übliche Zusatzstoffe für Dewaxing-Additive zugesetzt werden.

Insbesondere können die Dewaxing-Additive eine Lösung der Copolymere oder des Polymergemischs in einem Öl vom paraffinischen oder naphthenischen Typ oder aber in einem organischen Lösemittel sein.

Hierbei ist in einer bevorzugten Ausführungsform das organische Lösungsmittel Toluol, Xylol und/oder Naphtha.

Hinsichtlich der zur Entparaffinierung geeigneten wachshaltigen Substrate auf Erdölbasis ist keine ausgesprochene Limitierung des Verfahrens zu erkennen, jedoch kommen unter praktischen Gesichtspunkten insbesondere wachshaltige

Destillatöle infrage, insbesondere solche mit Siedebereich ca. 300 bis ca. 600 °C, einer Dichte von ca. 0.08 - 0.09 g/cc bei 15 °C, einer Viskosität von ca. 10 - 20 cSt/100 °C einem "Pour Point" von ca. 30 - 50 °C und einem Wachsgehalt (trocken) von ca. 10 - ca. 25 Gew.-%.

Von besonderer Bedeutung sind Destillatöle derjenigen Fraktionen, die Schmieröle und Spezialöle im Siedebereich 300 - 600 °C einschließen, insbesondere solche mit einem mittleren Siedepunkt von ca. 400 - 450 °C.

Die erfindungsgemäß zur Lösungsmittel-Entparaffinierung eingesetzten Lösungsmittel entsprechen ebenfalls den üblicherweise verwendeten. Es handelt sich z. B. um:

aliphatische Kohlenwasserstoffe mit einem Siedepunkt < 150 °C, darunter die selbstkühlenden Gase wie Propan, Propylene, Butan, Pentan, ferner Isooctan, u.ä., aromatische Kohlenwasserstoffe wie z. B.

Toluol, Xylol

Ketone wie z. B.

Aceton, Dimethylketon, Methylethylketon, Methylpropylketon, Methylisobutylketon, gegebenenfalls auch halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Dichlorethan oder N-Alkylpyrrolidone wie N-Methylpyrrolidon, N-Ethylpyrrolidon.

Vorteilhaft sind auch Gemische von Lösungsmitteln, beispielsweise von Ketonen und aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Methylethylketon/Toluol oder Methylisobutylketon/Toluol.

Der Zusatz an Lösungsmitteln L bei dem erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt in den üblichen Mengen, beispielsweise 0,5 - 10 Volumteile, vorzugsweise 2 - 7 Volumteile bezogen auf das zu entparaffinierende Substrat.

Bei der Verwendung eines Dewaxing-Additivs zur Solvententparaffinierung von paraffinhaltigen Mineralödestillaten ist die Zusatzrate des Copolymers oder des Polymergemisches im Dewaxing-Verfahren von 0,005 - 0,3% ppm, insbesondere von 0,01 - 0,18% ppm.

Unerwarteterweise wurde gefunden, dass Copolymere aus Alkylacrylaten, insbesondere Behenylacrylat (= C18-24), und Styrol in verschiedenen Feedstocks und unter Verwendung verschiedener Lösungsmittelsysteme effektivere Dewaxing Aids sind als entsprechende styrolfreie Polymere. Letztere Systeme entsprechen dem Stand der Technik. Dies gilt sowohl für den Vergleich zwischen Einzelkomponenten, also Poly-behenylacrylat-co-styrol mit Polybehenylacrylat, als auch für den Vergleich zwischen styrolhaltigen und styrolfreien Mischkomponenten. So ist ein Polybehenyl-co-styrol / Polymethacrylat Mischsystem wirksamer als eine Polybehenyl / Polymethacrylat Mischung. Verbesserungen im Vergleich zu den bisher bekannten Mischkomponenten werden in Gegenüberstellungen mit Mischsystemen enthaltend lineare Poly-alkyl-methacrylate wie in USP 4 451 353 beschrieben) aber auch in der Gegenüberstellung mit Mischsystemen enthaltend verzweigte Poly-alkyl-methacrylate deutlich.

Es wurde ebenso gefunden, dass neben Styrol auch der Einbau anderer Monomere in Copolymere mit Behenylacrylat zu neuen Dewaxing-Additiven führt, die in ebenso unerwarteterweise wie die Styrolsysteme zu verbesserten Dewaxing-Ergebnissen im Vergleich zum Stand der Technik führen. So waren beispielsweise Copolymere zusammengesetzt aus Behenylacrylat und jeweils n-Butylmethacrylat, iso-Nonylmethacrylat oder Benzylmethacrylat durchweg besser als Polybehenylacrylatpolymere.

Die gemachten Aussagen werden durch die im folgenden beschriebenen Beispiele, insbesondere anhand der gemessenen Filtrationsgeschwindigkeiten, manifestiert.

Beispiel 9 zeigt dass eine Mischung aus dem Styrol/Behenylacrylatcopolymer P1 mit dem Polymethacrylat P7 (P7 als C12-C18-Polymethacrylat mit linearen Seitenketten) in einem 600N-Feedstock einer italienischen Raffinerie geringere Filtrationszeiten ermöglichte im Vergleich mit der Mischung des styrolfreien Analogons V1 mit Polymer P7. Ebenso war eine Mischung aus P1 und P8 (P8 ist ein C12-C18-Polymethacrylat mit stärker verzweigten Seitenketten als P7) in diesem Feedstock deutlich besser als die dem Stand der Technik entsprechende Mischung des styrolfreien V1 mit P8. Ein weiteres Beispiel, welches die verbesserte Wirksamkeit eines styrolhaltigen Additivs belegt, liefert eine Mischung aus P1 und dem C16-C18-Polymethacrylat P6 in Gegenüberstellung zur Vergleichsprobe bestehend aus einer Mischung aus V1 und P6, ebenfalls im 600N-Feedstock aus Italien. Ebenso ist in Beispiel 11 klar erkennbar, dass auch die Einzelkomponente P1 geringere Filtrationszeiten im Vergleich zur Vergleichsprobe V1 erbrachte.

Die gewonnene Erkenntnis zu styrolhaltigen Systemen wurde anhand von Untersuchungen in zwei alternativen Feedstocks zusätzlich untermauert (s. Beispiele 10 und 11). Dewaxing-Studien durchgeführt in n-Heptan in einem 500N-Feedstock einer thailändischen Raffinerie (Beispiel 10) belegen, dass Filtrationszeiten resultierend aus 3:8-Mischungen von P1 mit P6 bzw. 3:8-Mischungen aus P1 mit P7 in beiden Fällen geringer waren im Vergleich zu einer Mischung bestehend aus V1 und P6. Beispiel 11 gibt eine Dewaxing-Studie durchgeführt mit einem 300N-Feedstock einer Raffinerie aus Venezuela wieder. Dieses Beispiel belegt, dass das hier vorgestellte Prinzip nicht nur auf zusätzliche Feedstocks, sondern auch auf alternative Lösungsmittelsysteme auszuweiten ist. Filtrationsexperimente in Methylethylketon/Toluol zeigen, dass eine P1/P6-Mischung im Vergleich zu einer Mischung aus V1 und V6 zu verbesserten Filtrationszeiten führt.

Beispiel 12 durchgeführt in n-Heptan im gleichen 600N-Feedstock, der auch für Beispiel 9 benutzt wurde, zeigt, dass nicht nur Copolymere aus Styrol und Behenylacrylat, sondern auch Copolymere aus anderen Monomertypen und Behenylacrylat effektiver sind als Polybehenylacrylate. Zwar war zu erkennen, dass das styrolhaltige Additiv P1 zu den besten Ergebnissen führte, doch stand das n-Butylmethacrylat/Behenylacrylat-Copolymer diesem kaum nach. Ebenso waren Dewaxing-Studien mit dem Benzylmethacrylat/Behenylacrylat-Copolymer P2, sowie dem iso-Nonylmethacrylat/Behenylacrylat-Copolymer P5 deutlich erfolgreicher im Vergleich zu Ergebnissen erhalten mit dem Behenylacrylat-Polymer V1.

Bei der Herstellung von Schmierölen werden die Waschdestillate aus der Vakuumdestillation des Rohöls zunächst durch Lösungsmittelextraktion von Aromaten und Heterocyclen befreit. Dies bewirkt eine Verbesserung der Alterungsstabilität und des Viskositätsindex. Die Raffinate enthalten noch große Mengen an Paraffinwachs und haben entsprechend hohe Stockpunkte. Deshalb wird das Paraffin durch Lösungsmittelentparaffinierung zum größten Teil entfernt. Man versetzt dazu das Raffinat mit einem geeigneten Lösungsmittel – eingesetzt werden z.B. Methylethylketon-Toluol- und Dichlorethan-Dichlormethan-Gemische oder auch Propan. Dann kühlt man auf Temperaturen unter -20°C ab und trennt das auskristallisierte Paraffinwachs über Trommelfilter ab. Paraffin-Kristallblättchen, wie sie ohne Zusatz von Additiven entstehen, setzen die Filter zu und schließen größere Mengen Öl ein (Slack-Wax). Folglich ist die Filtrationsgeschwindigkeit bei der Entparaffinierung oftmals gering und die Ölausbeute nicht optimal. Man kann durch Variation der Verfahrensparameter wie Abkühlgeschwindigkeit, Zusammensetzung des Lösungsmittelgemisches, Filtrationstemperatur und Verdünnungsgrad entgegenwirken. Eine Prozessoptimierung lässt sich jedoch auch durch Einsatz polymerer Entparaffinierungshilfsmittel (Dewaxing Aids) erzielen. Solche

Dewaxing Aids beeinflussen Größe und Form der Paraffinkristalle, so dass kompakte Strukturen entstehen, die einen porösen, für das Lösungsmittel-Öl-Gemisch durchlässigen Filterkuchen bilden. Filtrationsgeschwindigkeit und Ölausbeute lassen sich so beträchtlich erhöhen.

Aus der Literatur ist bekannt, dass insbesondere kompakte Assoziate vieler Paraffinkriställchen, die epitaktisch z.B. auf Vesikel aus Polyalkylacrylaten aufwachsen, Filterkuchen idealer Textur und hoher Porosität bilden.

Polyalkylmethacrylate und Polyalkylacrylate, welche keine anderen Monomersorten als Methacrylate oder Acrylate enthalten, sind sowohl in Patenten als auch in der sonstigen Literatur eingehend als Dewaxing Aids beschrieben. Es werden sowohl Einzelkomponenten als auch Mischungen verschiedener Poly(meth)acrylatsysteme als effektive Dewaxing Aids vorgestellt

Durchführung eines Laborfiltrationstests zur Bestimmung der Filtrationsgeschwindigkeit:

Um eine Auswahl geeigneter Polymere im Labor durchführen zu können, haben wir eine Laborfiltrationsapparatur entwickelt, die uns die Messung von Ölausbeute und Filtrationsgeschwindigkeit erlaubt. Insbesondere die Filtrationsgeschwindigkeit erwies sich als wichtiges Kriterium zur Auswahl geeigneter Dewaxing Aids.

Die Filtrationsapparatur besteht aus einem Stahlfilter mit Deckel und Kühlmantel und wird mit Hilfe eines Kryostaten im Umlauf gekühlt. Es wird Filtertuch aus der Entparaffinierungsanlage der Raffinerie verwendet. Das Filtrervolumen beträgt 100 ml. Der Filter ist über einen Glasaufsatz mit 2-Wegehahn mit einem Messzylinder verbunden. Mittels einer Öl-Drehschieberpumpe, einem Druckminderventil und einem Manometer kann ein definiertes Vakuum an die Filtrationsapparatur angelegt werden. Das zu entparaffinierende Mineralöldestillat wird in der Wärme typischerweise bei 70°C, aber in jedem Falle oberhalb des Cloud Points, mit den Entparaffinierungs-Lösungsmitteln sowie den Dewaxing Aids versetzt und gerührt bis eine klare Lösung resultiert. Dann wird mit Temperatursteuerung mit definierter Geschwindigkeit auf die gewünschte Filtrationstemperatur abgekühlt. Der Filter wird auf diese Temperatur vorgekühlt.

Sämtliche Filtrationsbedingungen wie Lösungsmittel:Feedsstock-Verhältnis, Verhältnis der Lösemittel im Falle der Verwendung von Lösungsmittelgemischen, Abkühlraten und Filtrationstemperaturen entsprechen denen in der jeweiligen Raffinerie angewandten Bedingungen.

Nach Erreichen der Filtrationstemperatur wird das Gemisch in den vorgekühlten Filter überführt und das Vakuum wird angelegt. Es wird typischerweise bei einem Unterdruck von 300 bis 700 mbar gearbeitet. Das Filtrationsvolumen wird

dann in Abhängigkeit von der Zeit bestimmt. Die Filtration ist beendet, wenn keine Flüssigkeit mehr durch das Filtertuch dringt.

Die Additive wurden in den Dewaxing-Experimenten als Polymerlösungen in Öl wie nach den nachfolgenden Beispielen hergestellt eingesetzt. Alternativ können andere Lösemitteltypen als Trägermedien der Dewaxing-Aids Verwendung finden ohne dass hierdurch Unterschiede in Wirksamkeiten festgestellt werden.

Beispiele

Das verwendete Behenylacrylat wurde von Sidobre Sinova bezogen und direkt ohne weitere Aufreinigung verwendet. Eine typische C-Zahlenverteilung im Behenylrest entspricht C18 (40,0 – 46,0%), C20 (8,0 – 14,0%), C22 (42,0 – 48,0%). Die Bezugsquelle der anderen Methacrylatmonomertypen ist in den nachfolgenden Herstellvorschriften mitangegeben. Die Angaben der Viskositäten: η_{sp}/c (CHCl₃, 20°C) erfolgt in $\text{eta}_{\text{spezifisch}}/^\circ\text{C}$

Beispiel 1

Herstellung eines Copolymeren aus Behenylacrylat und Styrol P1

In einem Dreihalskoben ausgestattet mit Säbelrührer und Rückflusskühler werden 306 g Behenylacrylat (z.B. Behenyl Acrylat 45% der Sidobre Sinova), 34 g Styrol, 60 g 100 N-Öl und 0,34 g Dodecylmercaptan unter Stickstoffschutzgasatmosphäre vorgelegt und auf 80°C erwärmt. Anschließend werden 0,64 g t-Butylperpivalat und 0,38 g t-Butylperbenzoat zugegeben, um die Polymerisation zu starten. 2 Stunde nach Erreichen der Temperaturspitze werden 0,68 g t-Butylperbenzoat zugegeben und bei 130°C 10-12 Stunden nachpolymerisiert.

M_w (GPC, PMMA-Eichung) = 490000 g/mol

η_{sp}/c (CHCl₃, 20°C) = 50,7 ml/g

Verdickungswirkung (4,5% in einem 150 N-Öl): 12,68 mm²/s

Beispiel 2

Herstellung eines Copolymeren aus Behenylacrylat und Benzylmethacrylat P2

In einem Dreihalskoben ausgestattet mit Säbelrührer und Rückflusskühler werden 306 g Behenylacrylat (z.B. Behenyl Acrylat 45% der Sidobre Sinova), 34 g Benzylmethacrylat (Hersteller: Röhm), 60 g 100 N-Öl und 0,51 g Dodecylmercaptan auf 80°C erwärmt. Anschließend werden 0,64 g t-Butylperpivalat und 0,38 g t-Butylperbenzoat zugegeben, um die Polymerisation zu starten. 2 Stunde nach Erreichen der Temperaturspitze werden 0,68 g t-Butylperbenzoat zugegeben und bei 130°C 10-12 Stunden nachpolymerisiert.

M_w (GPC, PMMA-Eichung) = 645000 g/mol

η_{sp}/c (CHCl_3 , 20°C) = 48,9 ml/g

Verdickungswirkung (4,5 Gew.% in einem 150 N-Öl): 12,84 mm²/s

Beispiel 4

Herstellung eines Copolymeren aus Behenylacrylat und n-Butylmethacrylat P4

In einem Dreihalskoben ausgestattet mit Säbelrührer und Rückflusskühler werden 229,5 g Behenylacrylat (z.B. Behenyl Acrylat 45% der Sidobre Sinova), 25,5 g n-Butylmethacrylat (Hersteller: Röhm), 45 g 100 N-Öl und 0,255 g Dodecylmercaptan auf 80°C erwärmt. Anschließend werden 0,48 g t-Butylperpivalat und 0,29 g t-Butylperbenzoat zugegeben, um die Polymerisation zu starten. 2 Stunden nach Erreichen der Temperaturspitze werden 0,60 g t-Butylperbenzoat zugegeben und bei 130°C 10-12 Stunden nachpolymerisiert.

M_w (GPC, PMMA-Eichung) = 474000 g/mol

η_{sp}/c (CHCl_3 , 20°C) = 52,1 ml/g

Verdickungswirkung (4,5 Gew.% in einem 150 N-Öl): 13,09 mm²/s

Beispiel 5

Herstellung eines Copolymeren aus Behenylacrylat und Isononylmethacrylat P5

In einem Dreihalskoben ausgestattet mit Säbelrührer und Rückflusskühler werden 229,5 g Behenylacrylat (z.B. Behenyl Acrylat 45% der Sidobre Sinova), 25,5 g Isononylmethacrylat (z.B. das mittels Umesterung ausgehend von Methylmethacrylat hergestellte Methacrylat des Isononylalkohols der Oxeno), 45 g 100 N-Öl und 0,255 g Dodecylmercaptan auf 80°C erwärmt. Anschließend werden 0,48 g t-Butylperpivalat und 0,29 g t-Butylperbenzoat zugegeben, um

die Polymerisation zu starten. 2 Stunden nach Erreichen der Temperaturspitze werden 0,60 g t-Butylperbenzoat zugegeben und bei 130°C 10-12 Stunden nachpolymerisiert.

M_w (GPC, PMMA-Eichung) = 503000 g/mol

η_{sp}/c (CHCl_3 , 20°C) = 48,1 ml/g

Verdickungswirkung (4,5 Gew.% in einem 150 N-Öl): 13,12 mm²/s

Beispiel 6

Herstellung von Poly(C16-18-Alkylmethacrylat) P6

In einem Dreihalskoben ausgestattet mit Säbelführer und Rückflusskühler werden 5,0 g 100 N-Öl unter Stickstoffschutzgasatmosphäre vorgelegt und auf 120°C erwärmt. Anschließend wird eine Mischung aus 113,6 g C16-18-Alkylmethacrylat (z.B. das mittels Umesterung ausgehend von Methylmethacrylat hergestellte Methacrylat des TA1618E-Alkohols von Procter&Gamble), 17,4 g 100 N-Öl, 0,56 g t-Butylper-2-ethyl-hexanoat und 0,12 g Dodecylmercaptan innerhalb von 60 Minuten zudosiert. Nach 0,5 Stunden werden weitere 0,75 g t-Butylper-2-ethyl-hexanoat zugegeben und es wird 10-12 Stunden nachpolymerisiert. Nach Polymerisationsende wird mit 264,0 g 100 N-Öl verdünnt.

Verdickungswirkung (15 Gew.% in einem 150 N-Öl): 12,83 mm²/s

Beispiel 7

Herstellung eines Poly(C12-18-alkylmethacrylats) P7

In einem Polymerisationskessel werden 1350 kg C16-18-Alkylmethacrylat (z.B. das mittels Umesterung ausgehend von Methylmethacrylat hergestellte Methacrylat des Alkohols TA1618E von Procter&Gamble), 3150 kg C12-14-Alkylmethacrylat (z.B. das mittels Umesterung ausgehend von Methylmethacrylat hergestellte Methacrylat des Alkohols Lorol Spezial von Cognis), 1125 kg 100N-Öl sowie 1,9 kg Dodecylmercaptan vorgelegt und die Mischung auf 120°C erwärmt. Eine Lösung von 4 kg t-Butylper-2-ethyl-hexanoat in 200 kg 100N-Öl wird vorbereitet und dem Monomergemisch in drei aufeinanderfolgenden Dosierschritten zugegeben. Im ersten Schritt wird über 1

Stunde mit einer Dosierate von 40 kg/h, im zweiten Dosierschritt über einen Zeitraum von 40 Minuten mit einer Dosierate von 60 kg/h Initiator zugegeben. 4,5 kg t-Butylper-2-ethyl-hexanoat werden in der restlichen Initiatorlösung gelöst und die resultierende Lösung innerhalb von 45 Minuten mit einer Dosierate von 164 kg/h addiert. Man lässt ca. 1 Stunde nachpolymerisieren

Beispiel 8

Herstellung von Poly(C12-18-alkylmethacrylat) P8

In einem Dreihalskoben ausgestattet mit Säbelführer und Rückflusskühler werden 17,8 g C12-18-Alkylmethacrylat (z.B. auf Basis eines 78:22-Gemisches der jeweils mittels Umesterung ausgehend von Methylmethacrylat hergestellten Methacrylate des Alkohols Neodol 25E von Shell Chemicals und des Alkohols TA1618E von Procter&Gamble) sowie 160 g 100 N-Öl unter Stickstoffschutzgasatmosphäre vorgelegt und auf 85°C erwärmt. Anschließend werden 1,8 g t-Butylper-2-ethylhexanoat zugegeben, um die Polymerisation zu starten. Gleichzeitig wird mit Zudosierung eines Gemisches aus 622,2 g C12-18-Alkylmethacrylat und 1,6 g t-Butylper-2-ethylhexanoat begonnen und über 3,5 Stunden zudosiert. Nach weiteren 2 Stunden wird mit 1,28 g t-Butylper-2-ethylhexanoat bei 85°C 10-12 Stunden nachpolymerisiert. Nach Polymerisationsende wird mit 800 g 100 N-Öl verdünnt.

Verdickungswirkung (10% in einem 150 N-Öl): 16,31 mm²/s

Beispiel 9

Filtrationsvolumina in ml aus einer Entparaffinierungsstudie mit einem 600N-Feedstock einer italienischen Raffinerie mit neuen styrolhaltigen Copolymeren

Lösemittelsystem: n-Heptan

Feedstock : Lösemittel-Verhältnis = 1:2

Durchführung: 1) Mischen bei 70°C, 2) 30 min im Bad bei 25°C, 3) 60 min im Bad bei -30°C

Filtrationstemperatur: -30°C

Filtrationszeit [s]	Kein Additiv	P6 (800 ppm) +	P6 (800 ppm) +	P7 (1370 ppm) +	P7 (1370 ppm) +	P8 (1230 ppm) +	P8 (1230 ppm) +
		P1 (300 ppm)	V1 (300 ppm)	P1 (200 ppm)	V1 (200 ppm)	P1 (200 ppm)	V1 (200 ppm)
0	0	0	0	0	0	0	0
10	1	7	3	9	6	6	2
20	2	9		14	8	9	3
30	2	10	8	17	11	10	4
40	3	11	9	19	13	12	5
50	3,5	12	9	21	14	13,5	6
60	4	13	9,5	23	15	14,5	7
70	5	14	10	24,5	17	15,5	8
80	5,5	15	10,5	26	18	16,5	9
90	6,5	16	11	27,5	19	17,5	9,5
100	7	16,5	11	28	20	18	10
120	8	18	12	30,5	22	20	10
140	8,5	19,5	12,5	33	23,5	21	11
160	9,5	21	13	36	25	22,5	11
180	10	22	14	37,5	27	23,5	12
200	10	23,5	15	39,5	28	25	12,5
240	11	25	16	42,5	30	27	13
300	12	28,5	18	47,5	34	30	15
600	16	39	24,5	69,5	47	41	20

Beispiel 10

Filtrationsvolumina in ml aus einer Entparaffinierungsstudie mit einem 500N-Feedstock einer thailändischen Raffinerie

Lösemittelsystem: n-Heptan

Feedstock : Lösemittel-Verhältnis = 1:2

Durchführung: 1) Mischen bei 70°C, 2) 30 min im Bad bei 25°C, 3) 90 min im Bad bei -30°C

Filtrationstemperatur: -30°C

Filtrationszeit [s]	Kein Additiv	P6 (800 ppm) +	P7 (1370 ppm) +	P6 (800 ppm) +
		P1 (300 ppm)	P1 (200 ppm)	V1 (300 ppm)
0	0	0	0	0
100	8,5	18	19	16
200	11	24,5	27	22
300	12,5	30	32	26,5
420	14	35	38	31
480	15	38	40	33
600	16,5	42	45	37
720	17,5	46	49	40
840	18,5	50	53	42,5
900	19,5	52,5	55	44

Beispiel 11

Filtrationsvolumina in ml aus einer Entparaffinierungsstudie mit einem 300N-Feedstock einer Raffinerie aus Venezuela

Lösemittelsystem: 55% Methylethylketon / 45% Toluol

Feedstock : Lösemittel-Verhältnis = 1:3

Durchführung: 1) Mischen bei 70°C, 2) 30 min im Bad bei 25°C, 3) 60 min im Bad bei -18°C

Filtrationstemperatur: -18°C

Filtrationszeit [s]	Kein Additiv	P6 (800 ppm) + P1 (150 ppm)	P6 (800 ppm) + V1 (400 ppm)
0	0	0	0
50	17	38	31
100	24	55	45
150	29	68	56

Beispiel 12

Filtrationsvolumina in ml aus einer Entparaffinierungsstudie mit einem 600N-Feedstock einer italienischen Raffinerie mit neuen Copolymeren

Lösemittelsystem: n-Heptan

Feedstock : Lösemittel-Verhältnis = 1:2

Durchführung: 1) Mischen bei 70°C, 2) 30 min im Bad bei 25°C, 3) 60 min im Bad bei -30°C

Filtrationstemperatur: -30°C

Filtrationszeit [s]	Kein Additiv	V1 (300 ppm)	P1 (300 ppm)	P2 (300 ppm)	P4 (300 ppm)	P5 (300 ppm)
0	0	0	0	0	0	0
10	1	1	3	1	3,5	2
20	2	1	4,5	2	4,5	3,5
30	2	1,5	6,5	2,5	5,5	5
40	3	2	6,5	3,5	6,5	6
50	3,5	2,5	8	4,5	7,5	7
60	4	3	9	6	8,5	8
70	5	3,5	9	7	9,5	8,5
80	5,5	4	10	8	10	9
90	6,5	4,5	10,5	8,5	10	9,5
100	7	5	11	8,5	10	9,5
120	8	5,5	12	9,5	11	10
140	8,5	6	13	10	11,5	10
160	9,5	6,5	14	10	12	11
180	10	7	14,5	10,5	13	11,5
200	10	7,5	15	11	14	12
240	11	8	17	12	15	13
300	12	9	18,5	13	16,5	14
600	16	12	26	18	23	18,5

Vergleichsbeispiel

Herstellung eines Polybehenylacrylates V1

In einem Dreihalskoben ausgestattet mit Säbelrührer und Rückflusskühler werden 255 g Behenylacrylat (z.B. auf Basis Behenyl Acrylat 45% der Sidobre Sinova), 45 g 100 N-Öl und 0,13 g Dodecylmercaptan unter Stickstoffschutzgasatmosphäre vorgelegt und auf 80°C erwärmt. Anschließend werden 0,41 g t-Butylperpivalat und 0,25 g t-Butylperbenzoat zugegeben, um die Polymerisation zu starten. 2 Stunden nach Erreichen der Temperaturspitze werden 0,51 g t-Butylperbenzoat zugegeben, wonach bei 130°C 10-12 Stunden nachpolymerisiert wird.

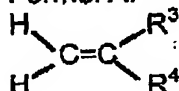
η_{sp}/c (CHCl₃, 20°C) = 42 ml/g

Verdickungswirkung (4,5 Gew.% in einem 150 N-Öl): 12,19 mm²/s

Patentansprüche:

1. Copolymer, geeignet zur Herstellung von Additiven zur Solvententparaffinierung von paraffinhaltigen Mineralöledestillaten, bestehend aus radikalisch polymerisierten Monomeren der nachstehenden Formeln A und B:

Formel A:



wobei

$\text{R}^3 = \text{H}$ oder CH_3 ,

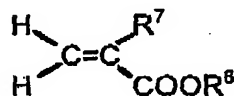
$\text{R}^4 =$ phenyl, benzyl, naphthyl, anthranyl, phenanthryl, N-pyrrolidon, 2-pyridiyl, 4-pyridyl oder einem alkylsubstituierten aromatischem Substituenten darstellt oder

$\text{R}^4 = \text{COOR}^5$ wobei $\text{R}^5 = \text{H}$ oder R^5 einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit C1-C10 darstellt

oder R^5 einen heteroatom-substituierten Rest $-(\text{CH}_2)_n\text{XH}$ mit $\text{X} = \text{O}$ oder $\text{X} = \text{NH}$ und $n = 1 - 10$ darstellt

oder $\text{R}^5 = (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m\text{R}^6$ mit $m = 1 - 90$ und $\text{R}^6 = \text{H}$ oder $\text{R}^6 = \text{C1-C18}$ darstellt oder R^5 einen Benzyl, Phenyl- oder Cyclohexylrest darstellt

Formel B:



wobei $\text{R}^7 = \text{H}$ oder CH_3

und der Rest $\text{R}^8 = \text{H}$ oder lineare oder verzweigte Alkylreste mit C10-C40 enthält.

2. Copolymer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Gewichtsanteil des Monomers A am Gesamtgewicht des Copolymers 0,5 – 50% beträgt.
3. Copolymer nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass bei dem Monomer B mindestens 50% der Monomere Alkylreste R^8 der Kettenlänge größer oder gleich C16 enthalten,

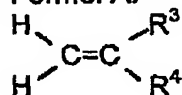
4. Polymergemisch enthaltend ein oder mehrere Copolymere gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, sowie ein oder mehrere weitere Homo- oder Copolymere, die Polyalkylmethacrylate sind und Alkylsubstituenten der Kettenlänge C1-C24 aufweisen.
5. Polymergemisch nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis der Copolymere und der weiteren Homo- oder Copolymere, von
1 : 20 bis 20 : 1 beträgt.
6. Polymergemisch nach den Ansprüchen 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass das weitere Homo- oder Copolymere ein Polyalkylmethacrylat ist, welches bis zu 20 Gew.% C1-C10-Methacrylate enthält.
7. Copolymer oder Polymergemisch nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Molekulargewicht der verwendeten Polymere zwischen 10.000 und 1.500.000 g/mol liegt.
8. Verfahren zur Herstellung der Polymerkomponenten nach den Ansprüchen 1 bis 7 in an sich bekannter Weise im Batchverfahren, wobei sämtliche verwendete Monomere in die Vorlage gegeben werden, oder im Zulaufverfahren oder im Zulaufverfahren, wobei zumindest eines der Polymere des Polymergemischs synthetisiert wird, wobei zumindest die Konzentration eines der verwendeten Monomere in der Monomervorlage im Vergleich zu den anderen verwendeten Monomersorten erhöht ist mit dem Ziel ein Polymergemisch herzustellen, in welchem bezüglich der Monomerzusammensetzung unterschiedliche Polymere vorliegen.
9. Dewaxing-Additiv, enthaltend ein Copolymer oder Polymergemisch gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 sowie gegebenenfalls weitere übliche Zusatzstoffe für Dewaxing-Additive.
10. Dewaxing-Additiv nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Dewaxing-Additiv eine Lösung der Copolymere oder des Polymergemischs in einem Öl vom paraffinischen oder naphthenischen Typ oder aber in einem organischen Lösemittel ist.
11. Dewaxing-Additiv nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Lösungsmittel Toluol, Xylol und/oder Naphtha ist.

12. Verwendung eines Dewaxing-Additivs nach einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 11 zur Solvententparaffinierung von paraffinhaltigen Mineralöldestillaten.
13. Verwendung eines Dewaxing-Additivs nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusatzrate des Copolymers oder des Polymergemisches im Dewaxing-Verfahren 0,005 – 0,3% beträgt.

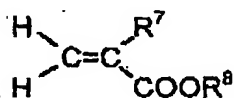
Zusammenfassung:

Die Erfindung betrifft Copolymere, die geeignet sind zur Herstellung von Additiven zur Solvententparaffinierung von paraffinhaltigen Mineralöledestillaten und bestehen aus radikalisch polymerisierten Monomeren der nachstehenden Formeln A und B:

Formel A:



Formel B:



wobei die Reste die in der Beschreibung angeführte Bedeutung haben, sowie deren Verwendung zur Herstellung von Dewaxing-Additiven,

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.